

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-50206

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/133

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平7-157028

(22)出願日 平成7年(1995)5月31日

(31)優先権主張番号 特願平6-118961

(32)優先日 平6(1994)5月31日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平6-118961

(32)優先日 平6(1994)5月31日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 伊藤 洋土

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72)発明者 中村 卓

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72)発明者 森 裕行

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

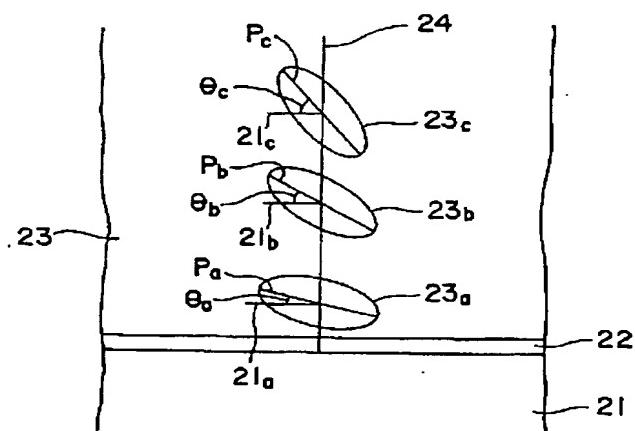
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学補償シート、液晶表示装置及びカラー液晶表示装置

(57)【要約】

【目的】 容易に製造することができかつ視野角が拡大した光学補償シート、液晶表示装置及びカラー液晶表示装置を提供する。

【構成】 透明支持体及びその上に設けられた光学異方層からなる光学補償シートであって、該光学異方層が、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、そして該ディスコティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする光学補償シート、該シートを有する液晶表示装置及びカラー液晶表示装置。



(2)

I

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体及びその上に設けられた光学異方層からなる光学補償シートであって、該光学異方層が、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、そして該ディスコティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする光学補償シート。

【請求項 2】 該角度が、光学異方層の深さ方向において光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加している請求項 1 に記載の光学補償シート。

【請求項 3】 該光学異方層が、さらにセルロースエステルを含んでいる請求項 1 に記載の光学補償シート。

【請求項 4】 透明支持体が、光学的に負の一軸性を有し、かつ該透明支持体面の法線方向に光軸を有し、さらに下記の条件 :

$$20 \leq \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \leq 400$$

(但し、 n_x 及び n_y は支持体の面内の主屈折率を表わし、 n_z は厚み方向の主屈折率を表わし、 d は、支持体の厚さを表わし、そして上記式の単位は nm である) を満足する請求項 1 に記載の光学補償シート。

【請求項 5】 光学異方層と透明支持体との間に、配向膜が形成されている請求項 1 に記載の光学補償シート。

【請求項 6】 配向膜がポリマーの硬化膜からなる請求項 5 に記載の光学補償シート。

【請求項 7】 一対の透明電極付きの基板と、その基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一対の配向板、及び液晶セルと配向板との間に設けられた光学補償シートからなる液晶表示装置において、該光学補償シートが、透明支持体およびその上に設けられた光学異方層からなり、そして該光学異方層は、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、さらに該ディスコティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 8】 透明電極、画素電極およびカラーフィルタを有する一対の基板と、その基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一対の配向板、及び液晶セルと配向板との間に設けられた光学補償シートからなるカラー液晶表示装置において、

該光学補償シートが、透明支持体およびその上に設けられた光学異方層からなり、そして該光学異方層は、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、さらに該ディスコティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、且つ

2

該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化していることを特徴とするカラー液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学補償シート、及び光学補償シートを有する液晶表示装置及びカラーの液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 デスクトップ型パソコンコンピューターおよびワードプロセッサー等のOA機器の表示装置としては、CRT (cathode ray tube) がこれまで主に使用されてきた。最近、液晶表示装置（以下LCDと称す）が、薄型で、軽量、また消費電力が小さいことからCRTの代わりに広く使用されている。LCDは、一般に液晶セルとその両側に設けられた一対の偏光板からなる。このようなLCDの多くはねじれネマチック液晶が用いられている。

【0003】 LCDの表示方式は大きく複屈折モードと

旋光モードに分けることができる。複屈折モードを利用する超ねじれ（スーパーツイスティッド）ネマチック液晶表示装置（以下STN-LCDと称す）は、90度を超えるねじれ角及び急峻な電気光学特性を有するスーパーツイスティッドネマチック液晶を用いている。このため、このようなSTN-LCDは、時分割駆動による大容量の表示が可能である。しかしながら、STN-LCDは、応答速度が遅い（数百ミリ秒）、階調表示が困難との問題があることから、能動素子を使用した液晶表示装置（例、TFT-LCD及びMIM-LCD）の表示特性に比べて劣っている。TFT-LCD及びMIM-LCDにおいては、90度のねじれ角および正の複屈折を有するねじれネマチック液晶が、画像を表示するために使用されている。TN-LCDの表示モードでは、高速応答性（数十ミリ秒）及び高いコントラストが得られる。従って、旋光モードは、複屈折モードや他のモードに比べて多くの点で有利である。しかしながら、TN-LCDは、表示色や表示コントラストが液晶表示装置を見る時の角度によって変化するため（視野角特性）、その表示特性はCRTのレベルには至っていない。

【0004】 上記視野角特性を改善するため（即ち、視野角の拡大）、一対の偏光板と液晶セルとの間に位相差板（光学補償シート）を設けるとの提案が、特開平4-229828号公報及び特開平4-258923号公報に記載されている。上記公報で提案されている位相差板は、液晶セルに対して垂直方向の位相差はほぼ0であるため真正面からは何ら光学的作用を与えないが、傾けた時に位相差が発現し、これで液晶セルで発生する位相差を補償するものである。この位相差が、表示画像の着色や消失等の好ましくない視野角特性をもたらしている。このような光学補償シートとしては、ネマチック液晶の

(3)

3

正の複屈折を補償するように負の複屈折を有し、かつ光軸が傾いているシートが有効である。

【0005】特開平6-75115号公報及びEP0576304A1には、負の複屈折を有し、かつ光軸が傾いている光学補償シートが開示されている。即ち、上記シートは、ポリカーボネートやポリエステル等のポリマーを延伸することにより製造され、そしてシートの法線から傾いた主屈折率の方向を持つ。延伸処理により上記シートを製造するには、極めて複雑な延伸処理が必要とされるため、大面積の光学補償シートを開示されている方法で製造することは極めて困難である。

【0006】一方、液晶性ポリマーを用いたも知られている。例えば、特開平3-9326号公報及び特開平3-291601号公報には、液晶性を有するポリマーを支持フィルム上の配向膜表面に塗布することにより得られる光学補償シートが開示されている。しかしながら、液晶性を有するポリマーは、配向膜上で充分な配向を示さないため、全ての方向において視野角をほとんど拡大することができない。また特開平5-215921号公報には、支持体と液晶性及び正の複屈折を有する重合性棒状化合物からなる光学補償シート（複屈折板）が開示されている。この光学補償シートは、重合性棒状化合物の溶液を支持体に塗布、加熱硬化することにより得られる。しかしながら、この液晶性を有するポリマーは、複屈折を持たないため、全方向視野角をほとんど拡大することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、容易に製造することができかつ視野角が拡大した光学補償シートを提供することにある。また、本発明の目的は、容易に製造することができ、そして負の負屈折を有しかつシートの法線から傾斜した方向にレターデーションの最小値を有する光学補償シートを提供することにある。さらに、本発明の目的は、視野角が拡大し、そして視角変化による、コントラスト低下、階調または黑白反転、および色相変化等がほとんど発生することのない光学補償シートを有する液晶表示装置を提供することにある。さらに、本発明の目的は、視野角が拡大し、そして視角変化による、コントラスト低下、階調または黑白反転、および色相変化等がほとんど発生することのない光学補償シートを有するカラー液晶表示装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明支持体及びその上に設けられた光学異方層からなる光学補償シートであって、該光学異方層は、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、そして該ディスコティック構造単位の円盤面（以下、単に「面」とも言う）が、透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と

(3)

4

透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする光学補償シートにある。

【0009】上記光学補償シートの好ましい態様は下記のとおりである。

- 1) 該角度が、光学異方層の深さ方向において光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加している上記光学補償シート。
- 2) 該角度が、5～85度の範囲で変化する上記光学補償シート。
- 3) 該角度の最小値が、0～85度の範囲（好ましくは5～40度）にあり、その最大値が5～90度の範囲（好ましくは30～85度）にある上記光学補償シート。
- 4) 該角度の最小値と最大値との差が、5～70度の範囲（好ましくは10～60度）にある上記光学補償シート。
- 5) 該角度が、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に連続的に変化（好ましくは増加）している上記光学補償シート。
- 6) 光学異方層が、さらにセルロースエステルを含んでいる上記光学補償シート。
- 7) 光学異方層が、さらにセルロースアセテートブチレートを含んでいる上記光学補償シート。
- 8) 光学異方層のヘイズが、5.0以下である上記光学補償シート。
- 9) 光学異方層が、モノドメインまたは0.1μm以下のサイズの多数のドメインを形成している上記光学補償シート。
- 10) 透明支持体が、光学的に負の一軸性を有し、かつ該透明支持体面の法線方向に光軸を有し、さらに下記の条件：

$$20 \leq \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \leq 400$$

（但し、 n_x 及び n_y は支持体の面内の主屈折率を表わし、 n_z は厚み方向の主屈折率を表わし、 d は、支持体の厚さを表わし、そして上記式の単位はnmである）を満足する上記光学補償シート。
- 11) 光学異方層と透明支持体との間に、配向膜（好ましくはポリマーの硬化膜）が形成されている上記光学補償シート。
- 12) 光学異方層と配向膜との間に、下塗層が形成されている上記10)の光学補償シート。
- 13) 光学異方層上に、保護層が形成されている上記の光学補償シート。
- 14) 光学異方層が、光学補償シートの法線方向から傾いた方向に、0以外のレターデーションの絶対値の最小値を有する上記光学補償シート。
- 15) 透明支持体が、80%以上の光透過率を有しあつその光軸を支持体の法線方向に有する上記光学補償シート。

(4)

5

16) 該配向膜が、ラビング処理されたポリマー層である上記11) 光学補償シート。

17) 該配向膜が、無機化合物を斜め蒸着することにより得られる蒸着膜である上記11) 光学補償シート。

【0010】また、本発明は、一対の透明電極付きの基板と、その基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一対の配向板、及び液晶セルと配向板との間に設けられた光学補償シートからなる液晶表示装置において、該光学補償シートが、透明支持体およびその上に設けられた光学異方層からなり、そして該光学異方層は、ディスクティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、さらに該ディスクティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、かつ該ディスクティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とするカラー液晶表示装置にもある。

【0011】上記液晶表示装置の好ましい態様は下記のとおりである。

- 1) 該角度が、光学異方層の深さ方向において光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加している上記液晶表示装置。
- 2) 該角度が、5～85度の範囲で変化する上記液晶表示装置。
- 3) 該角度の最小値が、0～85度の範囲（好ましくは5～40度）にあり、その最大値が5～90度の範囲（好ましくは30～85度）にある上記液晶表示装置。
- 4) 光学異方層が、さらにセルロースエステル（好ましくはセルロースアセテートブチレート）を含んでいる上記液晶表示装置。
- 5) 光学異方層と透明支持体との間に、配向膜が形成されている上記カラー液晶表示装置。
- 6) 光学異方層が、光学補償シートの法線方向から傾いた方向に、0以外のレターデーションの絶対値の最小値を有する上記液晶表示装置。
- 7) 液晶セルの基板が、一方にラビング処理された配向表面を有し、かつ光学補償シートが、そのレターデーションの最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向と、該光学補償シートに近い液晶セルの基板表面のラビング方向とのなす角が90～270度となるように液晶セル上に配置されている上記6) の液晶表示装置。
- 8) 1枚又は2枚の光学補償シートが、液晶セルの一方の側に設けられているか、あるいは2枚が液晶セルの両側に設けられているの液晶表示装置。

【0012】さらに、本発明は、透明電極、画素電極及びカラーフィルタを有する一対の基板と、その基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一対の配向板、及び液晶セルと配向板との間に設けられた光学補償シートからなるカラー液晶表示装置において、該光学補償シート

6

トが、透明支持体及びその上に設けられた光学異方層からなり、そして該光学異方層は、ディスクティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、さらに該ディスクティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、かつ該ディスクティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とするカラー液晶表示装置にもある。

【0013】上記カラー液晶表示装置の好ましい態様は下記のとおりである。

- 1) 該角度が、光学異方層の深さ方向において光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加している上記カラー液晶表示装置。
 - 2) 該角度が、5～85度の範囲で変化する上記カラー液晶表示装置。
 - 3) 該角度の最小値が、0～85度の範囲（好ましくは5～40度）にあり、その最大値が5～90度の範囲（好ましくは30～85度）にある上記カラー液晶表示装置。
 - 4) 光学異方層が、さらにセルロースエステル（好ましくはセルロースアセテートブチレート）を含んでいる上記カラー液晶表示装置。
 - 5) 光学異方層と透明支持体との間に、配向膜が形成されている上記カラー液晶表示装置。
 - 6) 一対の基板の一方が、（透明）画素電極を有し、そしてもう一方の基板が、対向透明電極とカラーフィルタを有する上記カラー液晶表示装置。
 - 7) （透明）画素電極が、非線形能動素子としてTFT（thin-film-transistor）またはMIM（metal-insulator-metal）を有する上記6) のカラー液晶表示装置。
 - 8) 一対の偏光板の二個の吸収軸が、互いに直角の関係にある、ノーマリーホワイトモードで使用される上記カラー液晶表示装置。
 - 9) 一対の偏光板の二個の吸収軸が、互いに平行の関係にある、ノーマリープラックモードで使用される上記カラー液晶表示装置。
 - 10) 光学異方層が、光学補償シートの法線方向から傾いた方向に、0以外のレターデーションの絶対値の最小値を有する上記カラー液晶表示装置。
 - 11) 液晶セルの基板が、一方にラビング処理された配向表面を有し、かつ光学補償シートが、そのレターデーションの最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向と、該光学補償シートに近い液晶セルの基板表面のラビング方向とのなす角が90～270度となるように液晶セル上に配置されている上記10) の液晶表示装置。
- 【0014】本発明の光学補償シートは、透明支持体及びその上に設けられた光学異方層からなる光学補償シートであって、光学異方層は、ディスクティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層である。

(5)

7

ディスクティック構造単位を有する化合物の例としては、モノマー等の低分子量のディスコティック液晶性化合物または重合性ディスコティック液晶性化合物の重合により得られるポリマーを挙げることができる。ディスコティック化合物は、一般に、ディスコティック液晶相（即ち、ディスコティックネマチック相）を有する化合物とディスコティック液晶相を持たない化合物に大別することができる。ディスコティック化合物は一般に負の複屈折を有する。本発明は、ディスコティック化合物の負の複屈折性を利用し、そしてディスコティック構造単位を、該ディスコティック構造単位の面（円盤面）と透明支持体面との角度が光学異方層の深さ方向に変化するように傾けて配置することにより達成したものである。

【0015】本発明の光学補償シートは、透明支持体及びその上に設けられたディスクティック構造単位を有する化合物からなる光学異方層からなり、さらに配向膜を透明支持体と光学異方層を設けることが好ましい。配向膜は、光学異方層を複数設ける場合は、光学異方層上に設けても良い。また下塗層（接着層）を透明基板と配向膜との間に設けることが好ましい。保護層を光学異方層上と基板の裏面に設けても良い。

【0016】本発明の透明支持体の材料としては、透明であるかぎりどのような材料でも使用することができる。光透過率が80%以上を有する材料が好ましく、特に正面から見た時に光学的等方性を有するものが好ましい。従って、透明支持体は、小さい固有複屈折を有する材料から製造することが好ましい。このような材料としては、ゼオネックス（日本ゼオン（株）製）、ARTON（日本合成ゴム（株）製）及びフジタック（富士写真フィルム（株）製）などの市販品を使用することができる。さらに、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルファン及びポリエーテルスルホンなどの固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延、溶融押し出し等の条件、さらには縦、横方向に延伸状検討を適宜設定することにより、得ることができる。

【0017】透明支持体（フィルム）面内の主屈折率を n_x 、 n_y 、厚み方向の主屈折率を n_z 、フィルムの厚さを d としたとき、三軸の主屈折率の関係が $n_z < n_y = n_x$ （負の一軸性）を満足し、式 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ で表されるレターデーションが、20nmから400nm（好ましくは30～150nm）であることが好ましい。但し、 n_x と n_y の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ充分である。具体的には、 $|n_x - n_y| / |n_x - n_z| \leq 0.2$ であれば実用上問題はない。 $|n_x - n_y| \times d$ で表される正面レターデーションは、50nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがさらに好ましい。上記の n_x 、 n_y 、 n_z 及び d の関係を図1に示す。

【0018】下塗層を、透明支持体上に、透明支持体と配向膜との接着強度を増大させるためいに設けることが

(5)

8

好ましい。下塗層の形成は、一般に表面処理した透明支持体の表面に塗布により形成する。表面処理としては、化学処理、機械処理、コロナ放電処理、火焰処理、UV処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、及びオゾン酸化処理を挙げることができる。グロー放電処理が好ましい。下塗層の構成としても種々の工夫が行われており、第1層として高分子フィルムによく密着する層（以下、下塗第1層と略す）を設け、その上に第2層として配向膜とよく密着する親水性の樹脂層（以下、下塗第2層と略す）を塗布する所謂重層法と、疎水性基と親水性基との両方を含有する樹脂層を一層のみ塗布する单層法とがある。

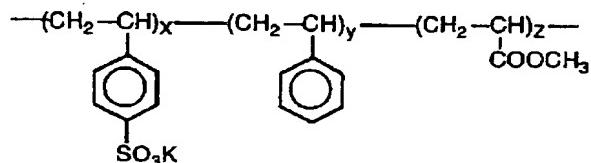
【0019】重層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体；ポリエチレンイミン；エポキシ樹脂；グラフト化ゼラチン；ニトロセルロース；ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニループロピレン共重合体、塩化ビニルースチレン共重合体、塩化イソブチレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルースチレンー無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニルースチレンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルーイソブチレン共重合体、塩化ビニルーイソブチレン共重合体、塩化ビニルー塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデンー酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデンーアクリル酸エステル共重合体、クロロエチルビニルエーテルーアクリル酸エステル共重合体及びポリクロロブレンなどの含ハログン合成樹脂；ポリエチレン、ポリプロピエン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン及びポリ-1,2-ブタジエンなどの α -オレフィン共重合体；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ビニルエーテル共重合体、エチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、およびこれらの共重合体とハログン含有樹脂とのブレンド物；アクリル酸メチルエステルーアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エチルエステルースチレン共重合体、メタクリル酸メチルエステルーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステルースチレン共重合体、メチクリル酸

(6)

9

ブチルエステルースチレン共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリ- α -クロラクリル酸メチル、ポリアクリル酸メトキシエチルエステル、ポリアクリル酸グリジルエステル、ポリアクリル酸ブチルエステル、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体及びメタクル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体などのアクリル樹脂；ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-フマル酸ジメチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合及びスチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリ-2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド；ポリビニルカルバゾール；ポリ-p-キシリレン；ポリビニルホルマール；ポリビニルアセタール；ポリビニルブチラール；ポリビニルフタレート；3酢酸セルロース；酪酸セルロース；酪酢酸セルロース；セルロースフタレート；ナイロン6；ナイロン66；ナイロン12；メトキシメチル-6-ナイロン；ナイロン-6, 10-ポリカプラミド；ポリ-N-ブチル-ナイロン-6-ポリエチレンセバケート；ポリブチレングルタレート；ポリヘキサメチレンアジペート；ポリブチレンイソフタレート；ポリエチレンテレフタレート；ポリエチレンアジペート；ポリエチレンアジペートテレフタレート；ポリエチレン-2, 6-ナフタレート；ポリジエチレングリコールテレフタレート；ポリエチレンオキシベンゾエート；ビスフェノールA-イソフタレート；ポリアクリロニトリル；ビスフェノールA-アジペート；ポリヘキサメチレン-m-ベンゼンジスルホンアミド；ポリテトラメチレンヘキサメチレンカーボネート；ポリジメチルシリカサン；ポリエチレンメチレンビス-4-フェニレンカボネート；及びビスフェノールA-ポリカーボネート等のを挙げることができる。これらのオリゴマーもしくはポリマーについてはE. H. Immergut "Polymer Handbook", IV, 187-231, Interscience Pub. New York, 1966に詳しく記載されている。下塗第2層*

P-1



x : y : z = 25 : 60 : 25

【0023】

【化2】

10

*での材料としては、ゼラチンを挙げることができる。

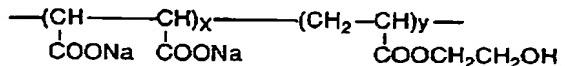
【0020】単層法においては、高分子フィルムを膨張させ、親水性下塗ポリマーと界面混合させることによって良好な密着性が得られるよう下塗層が形成される。本発明に使用する親水性下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどを使用することができる。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぶん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体及び無水マレイシン酸共重合体などを挙げることができ、セルロースエステルとしては、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースを挙げができる。ラテックスポリマーとしては、塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体及びブタジエン含有共重合体を挙げができる。この中でも最も好ましいのはゼラチンである。ゼラチンとしては、いわゆる石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体及び変性ゼラチンなどの、一般に用いられているものを使用することができる。これらのゼラチンのうち、最も好ましく用いられるのは石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンである。これらのゼラチンは、その作製工程における種々の不純物、例えば0.11~20000 ppmの金属類(Na, K, Li, Rb, Ca, Mg, Ba, Ce, Fe, Sn, Pb, Al, Si, Ti, Au, Ag, Zn, Niなどの金属、及びそのイオンなど)、イオン(F-, Cl-, Br-, I-, 硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、アンモニウムイオンなど)を含有していてもよい。特に石灰処理ゼラチンにおいては、CaやMgのイオンを含有するのが一般的であり、その含有量は10~3000 ppmが一般的であり、下塗の塗布性能の点から1000 ppm以下が好ましく、更に好ましくは500 ppm以下である。

【0021】本発明の密着改良層に用いられる化合物の具体例を下記に挙げる。

【0022】

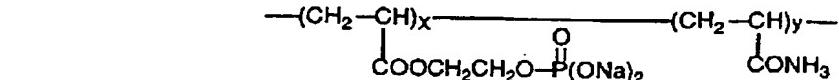
【化1】

P-2



x : y = 70 : 30 平均分子量：45000
[0024]

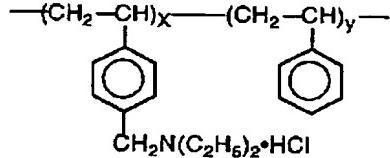
P-3



x : y = 50 : 50 平均分子量：12000
【0025】

【化4】

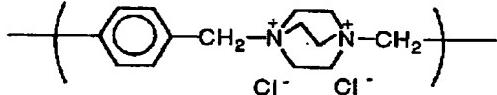
P-4



x : y = 30 : 70 状態：ラテックス
【0026】

【化5】

P-5



平均分子量：10000

【0027】その他、下塗層形成用塗布液は、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、耐電防止剤、顔料、塗布助剤等を挙げることができる。また本発明の下塗層には、公知の種々のゼラチン硬化剤を用いることができる。ゼラチン硬化剤としては、クロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、エピクロルヒドリン樹脂及びポリアマイドーエピクロルヒドリン樹脂、シアヌルクロリド系化合物、ビニルスルホンあるいはスルホニル系化合物、カルバモイルアンモニウム塩系化合物、アミジニウム塩系化合物、カルボジイミド化合物及びピリジニウム塩系化合物などを挙げができる。

【0028】本発明の下塗層には、透明性を実質的に損なわない程度に無機または、有機の微粒子をマット剤として含有させることができる。無機微粒子のマット剤としては、シリカ(SiO₂)、二酸化チタン(TiO₂)、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムなどを使用することができる。有機の微粒子マット剤としては、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリスチレン及び米国特許第4142894号に記載されているポリマーなどを用いることができる。これらの微粒子マット剤の平均粒径は0.01~10μmのものが好ましい。より好ましくは、0.05~5μmである。また、その含有量は、0.5~6.00m

(7)

* 【化3】

*

12

g/m^2 が好ましく、更に $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。

10 【0029】配向膜は、一般に透明支持体上又は上記下塗層上に設けられる。配向膜は、その上に設けられる液晶性ディスコティック化合物の配向方向を規定するよう機能する。そしてこの配向が、光学補償シートから傾いた光軸を与える。配向膜は、光学異方層に配向性を付与できるものであれば、どのような層でも良い。配向膜の好ましい例としては、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理された層、無機化合物の斜方蒸着層、及びマイクログループを有する層、さらに ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド及びステアリル酸メチル等のラングミュア・プロジェクト法（LB膜）により形成される累積膜、あるいは電場あるいは磁場の付与により誘電体を配向させた層を挙げることができる。

【0030】配向膜用の有機化合物の例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、ステレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ステレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリマー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリイミド、ポリステレン、ステレン誘導体のポリマー、ゼラチン、ポリビルアルコール及びアルキル基(炭素原子数6以上が好ましい)を有するアルキル変性ポリビルアルコールを挙げができる。これらのポリマーの層を配向処理することにより得られる配向膜は、液晶性ディスコティック化合物を斜めに配向させることができる。

【0031】中でもアルキル変性のポリビニルアルコールは特に好ましく、液晶性ディスコティック化合物を均一に配向させる能力に優れている。これは配向膜表面のアルキル鎖とディスコティック液晶のアルキル側鎖との強い相互作用のためと推察される。また、アルキル基は、炭素原子数6～14が好ましく、更に、-S-、-(CH₃)C(CN)-または-(C₂H₅)N-CS-S-を介してポリビニルアルコールに結合していくことが好ましい。上記アルキル変性ポリビニルアルコールは、末端にアルキル基を有

(8)

13

するものであり、けん化度80%以上、重合度200以上が好ましい。また、上記側鎖にアルキル基を有するポリビニルアルコールは、クラレ(株)製のMP103、MP203、R1130などの市販品を利用することができる。

【0032】また、LCDの配向膜として広く用いられているポリイミド膜(好ましくはフッ素原子含有ポリイミド)も有機配向膜として好ましい。これはポリアミック酸(例えば、日立化成(株)製のLQ/LXシリーズ、日産化学(株)製のSEシリーズ等)を支持体面に塗布し、100~300°Cで0.5~1時間焼成した後、ラビングすることにより得られる。更に、本発明の配向膜は、上記ポリマーに反応性基を導入することにより、あるいは上記ポリマーをイソシアネート化合物及びエポキシ化合物などの架橋剤と共に使用して、これらのポリマーを硬化させることにより得られる硬化膜であることが好ましい。

【0033】また、前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

【0034】また、無機斜方蒸着膜の蒸着物質としては、SiO₂を代表とし、TiO₂、ZnO₂等の金属酸化物、あるいはMgF₂等のフッ化物、さらにAu、Al、等の金属が挙げられる。尚、金属酸化物は、高誘電率のものであれば斜方蒸着物質として用いることができ、上記に限定されるものではない。無機斜方蒸着膜は、蒸着装置を用いて形成することができる。フィルム(支持体)を固定して蒸着するか、あるいは長尺フィルムを移動させて連続的に蒸着することにより無機斜方蒸着膜を形成することができる。

【0035】光学異方層を配向膜を使用せずに配向させる方法として、支持体上の光学異方層をディスクティック液晶層を形成し得る温度に加熱しながら、電場あるいは磁場を付与する方法を挙げることができる。

14

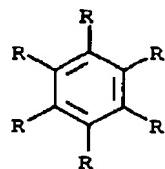
【0036】本発明の光学異方層は、透明支持体または配向膜上に形成される。本発明の光学異方層は、ディスクティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層である。即ち、光学異方層は、モノマー等の低分子量の液晶性ディスクティック化合物の層または重合性の液晶性ディスクティック化合物の重合(硬化)により得られるポリマーの層である。本発明のディスクティック(円盤状)化合物の例としては、C. Destra deらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Destra deらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)、Phys. Lett., A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。上記ディスクティック(円盤状)化合物は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示し、一般的にディスクティック液晶とよばれるものが含まれる。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば、前記低分子ディスクティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。

【0037】上記ディスクティック化合物の好ましい例を下記に示す。

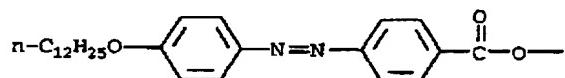
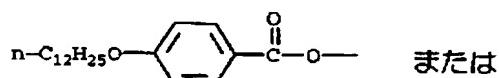
【0038】

【化6】

(9)

15
TE-1

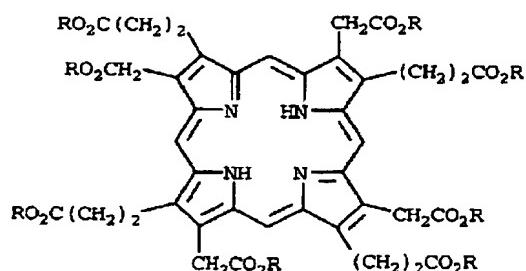
R: $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$



【0039】

【化7】

TE-2

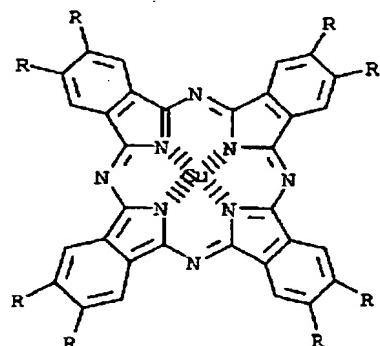


R: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-$

【0040】

【化8】

TE-3



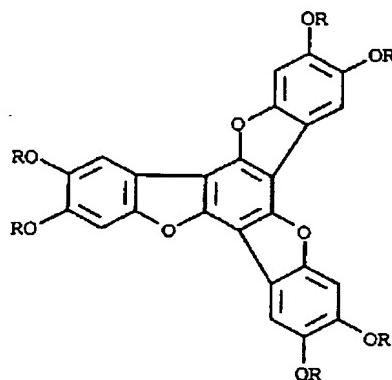
R: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2-$

【0041】

【化9】

16
TE-4

TE-4



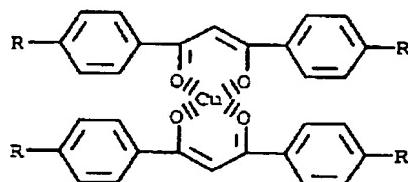
R: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$ または

n-C₁₃H₂₇CO-

【0042】

【化10】

TE-5

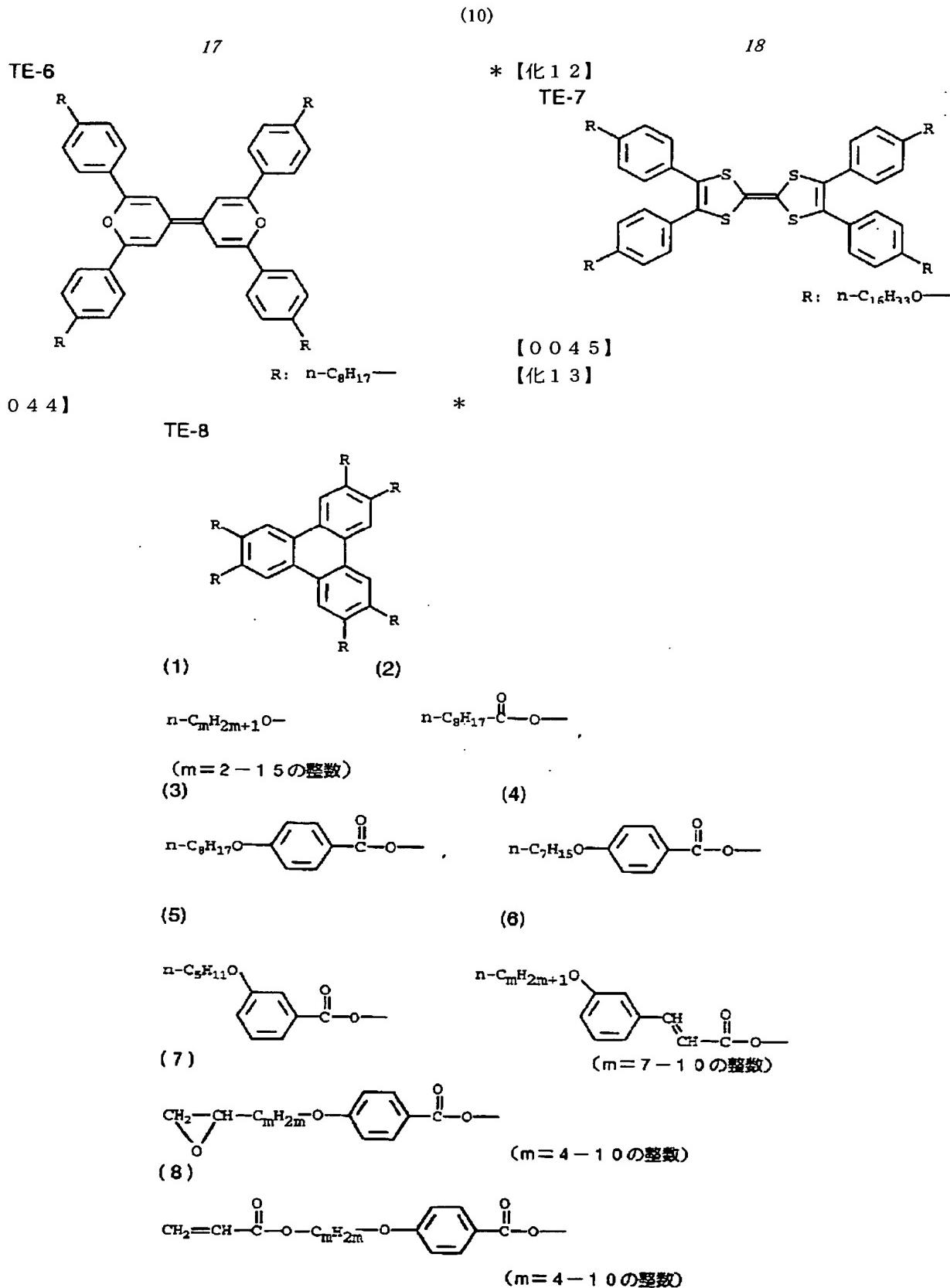


R: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}-$

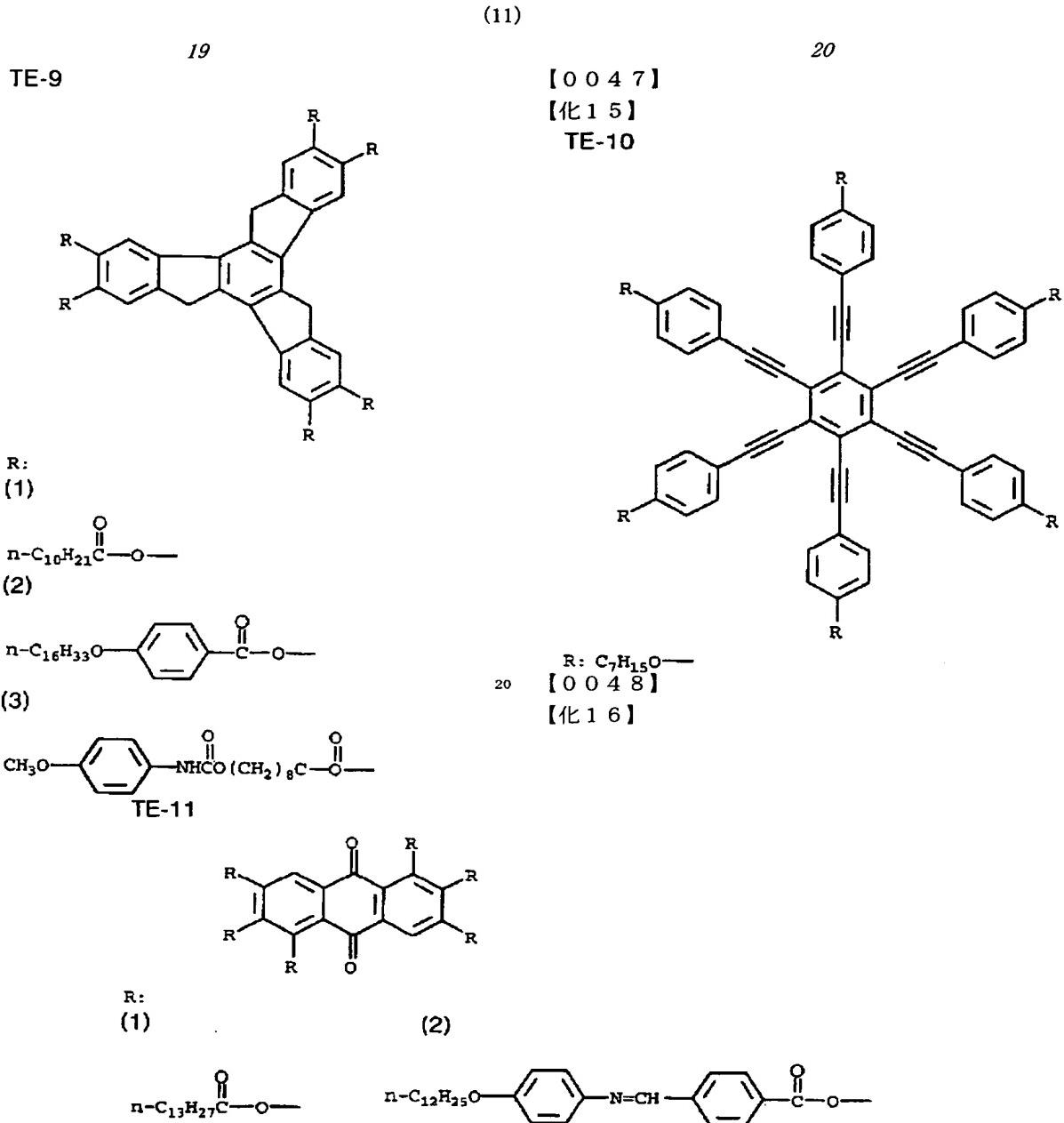
【0043】

【化11】

30



【0046】
【化14】



【0049】本発明の光学補償シートは、前述のように、透明支持体上に配向膜を設け、次いで配向膜上に光学異方層を形成することにより作製されることが好ましい。

【0050】本発明の光学異方層は、ディスクティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であって、そしてディスコティック構造単位の面が、透明支持体面に対して傾き、且つ該ディスコティック構造単位の面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化している。

【0051】上記ディスコティック構造単位の面の角度（傾斜角）は、一般に、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。上記傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。更に、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加

と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的変化等を挙げることができる。間欠的変化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好みしい。更に、傾斜角は全体として増加していることが好みしく、特に連続的に変化することが好みしい。

【0052】本発明の光学異方層の断面の代表的な例を、模式的に図2に示す。光学異方層23は、透明支持体21上に形成された配向膜22上に設けられている。光学異方層23を構成する液晶性ディスコティック化合物23a、23b、23cは、ディスコティック構造単位Pa、Pb、Pcが透明支持体21の面に平行な面21a、21b、21cから傾斜し、そしてそれらの傾斜角θa、θb、θc（ディスコティック構造単位の面と透明支持体の面とのなす角）が、光学異方層の底面から

(12)

21

の深さ（厚さ）方向の距離の増加と共に、順に増加している。24は透明支持体の法線を表わす。上記液晶性ディスコティック化合物は平面分子であり、それ故分子中にはただ一個の平面、即ち円盤面（例、21a、21b、21c）を持つ。

【0053】上記傾斜角（角度）は、5～85度の範囲（特に10～80度の範囲）で変化していることが好ましい。上記傾斜角の最小値は、0～85度の範囲（特に5～40度）にあり、またその最大値が5～90度の範囲（特に30～85度）にあることが好ましい。図2において、支持体側のディスコティック構造単位の傾斜角（例、θa）が、ほぼ最小値に対応し、そしてディスコティック構造単位の傾斜角（例、θc）が、ほぼ最大値に対応している。さらに、傾斜角の最小値と最大値との差が、5～70度の範囲（特に10～60度）にあることが好ましい。

【0054】上記光学異方層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方層は、ディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相—固相転移温度としては、70～300℃が好ましく、特に70～170℃が好ましい。

【0055】例えば、支持体側のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいはディスコティック化合物とともに使用する他の化合物（例、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー）を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も上記選択により調整することができる。

【0056】上記可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に1～50重量%（好ましくは5～30重量%）の量にて使用される。

22

【0057】上記ポリマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に傾斜角の変化を与える限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、液晶性ディスコティック化合物の配向を阻害しないように、ディスコティック化合物に対して一般に0.1～10重量%（好ましくは0.1～8重量%、特に0.1～5重量%）の量にて使用される。セルロースアセテートブチレート（酢酸酪酸セルロース）のブチリル化度は、30%以上、特に30～80%の範囲が好ましい。またアセチル化度は30%以上、特に30～80%の範囲が好ましい。セルロースアセテートブチレートの粘度（ASTM D-817-72に従う測定により得られる値）は、0.01～20秒の範囲が好ましい。

【0058】上記図2に示される変化する傾斜角を有する光学異方層（光学補償シート）を備えた（カラー）液晶表示装置は、極めて拡大された視野角を有し、そして白黒画像の反転、あるいは表示画像の譜調あるいは着色の発生がほとんどないものである。

【0059】更に、本発明の（カラー）液晶表示装置において、より高度に視野角が拡大した理由については以下のように推定される。例えば、本発明のカラー液晶表示装置において、偏光子と検光子の透過軸がほぼ直交しているノーマリー・ホワイトのモード（TN-LCDで広く採用されているモード）では、黒表示状態にある部分は液晶に電圧が印加されている状態であり、視角を大きくするのに伴って、この黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、コントラストの急激な低下を招いている。この黒表示状態（電圧印加時）においては、TN液晶セル内部の液晶分子は、図3に示すように配列している。基板表面近傍に存在するTN液晶分子33は、基板31aの表面とほぼ平行に存在しており、そしてTN液晶分子33は、基板31aの表面から離れるに従って徐々に傾いて、表面と垂直になる。更に基板31aの表面から離れるに従って、TN液晶分子33は、反対方向に徐々に傾いて、最後には基板31bの表面とほぼ平行となる。従って、黒表示におけるTN-LCDの液晶セルは、セル表面から徐々に傾く光軸（Reが最小値を示す方向）を有する二個の正の光学異方体とセル表面の法線に平行な光軸を有する二個の正の光学異方体との積層体とみなすことができる。このため、本発明の光学異方層のディスコティック構造単位面の傾斜角の変化及び負の複屈折により、電圧印加時のTN液晶セル内部の液晶分子の傾斜等により発生する位相差を補償することができる。従って、変化する傾斜角を有する光学異方層（光学

(13)

23

補償シート)を備えたカラー液晶表示装置は、視角を大きくして表示装置を斜めから見た場合でも、白黒画像の反転、あるいは表示画像の階調あるいは着色の発生がほとんどないものである。

【0060】上記光学異方層のヘイズは、一般に5.0%以下である。従って、上記光学異方層を有する光学補償シートも、透明支持体のヘイズが低いことから、一般に5.0%以下を有する。上記ヘイズは、ASTN-D 1003-52に従って測定される。光学異方層のヘイズが高いと、黒表示部において散乱によると思われる光洩れが起り、結果としてコントラストが低下する。この傾向は、入射光が法線方向および画像の上方向に傾いた場合に顕著である。したがって、これを防ぐためには、上記ヘイズは5%以下が好ましく、さらに3%以下が好ましく、特に1%以下であることが好ましい。一般にヘイズは、表面が粗であること(細かな凹凸、キズ)あるいは内部の不均一性(屈折率の異なる微少部分の存在)に起因するものであり、それを低くするためにには、光学補償シートの表面を平滑にし、内部の屈折率の不均一性を小さくすることが必要となる。本発明の光学補償シートは、平滑な表面及び均一な内部を有する光学異方層が形成されているので、低いヘイズを有する。更にヘイズを低下させるために、例えば、光学異方層の上に保護層、または粘着層を形成すること、あるいは光学異方層の形成条件を適当に選択することが好ましい。光学補償シートまたは光学異方層の平滑な表面は、上記のようにして容易に得ることができる。

【0061】また、上記保護層として用いる化合物も特に制限はないが、製膜能の観点からポリマーが好ましく、円盤状化合物を溶解しない溶剤に可溶であることが好ましい。ポリマーの具体例としては、ゼラチン、メチルセルロース、アルギン酸、ペクチンアラビアゴム、フルラン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、カラギナン、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子を挙げることができる。上記粘着層を、上記保護層の代わりに光学異方層上に設けることができる。粘着層は、一般に光学補償シートを液晶表示装置に組み込む際に形成される。粘着層の材料としては、特に制限はなく、アクリル系、SBR系、シリコンゴム系等の透明な接着剤、ないし粘着剤を用いることができる。構成部材の光学特性の劣化防止の観点から、硬化や乾燥の際に高温のプロセスを要しないものが好ましく、長時間の硬化処理や乾燥時間を要しないものが好ましい。光学補償シートの平滑な表面は、光学異方層の表面に粘着層または保護層形成用塗布液を平滑な表面を有するように塗布することにより得ることができ、これによりヘイズを低下させることができる。本発明では、生産性の観点から保護層よりむしろ粘着層の塗設が好ましい。光学異方層の形成条件は、ディスコティック化合物を含む組成

24

(ディスコティック化合物の組み合わせや、併用する他の化合物の種類や量)により適宜選択される。その条件としては、ディスコティックネマチック層を形成するための加熱温度あるいは加熱時間、加熱後の冷却速度、層厚そして塗布方法等を挙げることができる。また、円盤状化合物は、該化合物の性質、塗成条件等により、複数の異なるドメインを形成する場合があり、これが層内部の不均一性に起因するヘイズとなる。このようなヘイズの低減には、円盤状化合物をモノドメインとする事、あるいは複数のドメインを形成しても、その1つ1つのドメインサイズを0.1μm以下、好ましくは0.08μm以下とすることにより、可視光に影響を及ぼさなくすることができる。

【0062】本発明の光学異方層が、光学補償シートの法線方向から傾いた方向に、0以外のレターデーションの絶対値の最小値を有する(光軸を持たない)。本発明の光学異方層を含む光学補償シートの代表的な構成例を図4に示す。図4において、透明支持体41、配向膜42そしてディスコティック化合物の層(光学異方層)43が、順に積層され、光学補償シートを構成している。Rは配向膜のラビング方向を示す。 n_1 n_2 及び n_3 は、光学補償シートの三軸方向の屈折率を表わし、正面から見た場合に $n_1 \leq n_3 \leq n_2$ の関係を満足する。βは、Re(レターデーション)の最小値を示す方向の光学異方層の法線44からの傾きである。TN-LCD及びTFT-LCDの視野角特性を改善するために、Reの絶対値の最小値を示す方向が、光学異方層の法線44から5~50度(傾きの平均値)傾いていることが好ましく、更に10~40度が好ましい(上記β)。更に、上記シートは、下記の条件:

$$50 \leq [(n_3 + n_2) / 2 - n_1] \times D \leq 400 \quad (nm)$$

(但し、Dはシートの厚さ)を満足することが好ましく、更に下記の条件:

$$100 \leq [(n_3 + n_2) / 2 - n_1] \times D \leq 400 \quad (nm)$$

【0063】光学異方層を形成するための溶液は、ディスコティック化合物及び前述の他の化合物を溶剤に溶解することにより作製することができる。上記溶剤の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)及びピリジン等の極性溶剤;ベンゼン及びヘキサン等の無極性溶剤;クロロホルム及びジクロロメタン等のアルキルハライド類;酢酸メチル及び酢酸ブチル等のエステル類;アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類;及びテトラヒドロフラン及び1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類を挙げることができる。アルキルハライド類及びケトン類が好ましい。溶剤は単独でも、組合せて使用しても良い。

【0064】上記溶液の塗布方法としては、カーテンコ

(14)

25

ーティング、押出コーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、印刷コーティング、スプレーコーティング及びスライドコーティングを挙げることができる。本発明では、ディスクティック化合物のみの混合物の場合は蒸着法も使用することができる。本発明では、連続塗布が好ましい。従ってカーテンコーティング、押出コーティング、ロールコーティング及びスライドコーティングが好ましい。上記光学異方層は、前述したように、上記塗布溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでガラス転移温度以上に加熱し
10 (その後所望により硬化させ)、冷却することにより得られる。

【0065】本発明の光学補償シートは、液晶表示装置において、液晶セルによる複屈折を補償するものであるから、光学異方素子の波長分散は、液晶セルと等しいことが好ましい。すなわち、光学異方素子の450、550 μm の光によるレターデーションをそれぞれR₄₅₀、R₅₅₀ とすれば、波長分散を表すR₄₅₀ / R₅₅₀ 値は、
1.0以上であることが好ましい。

【0066】本発明の液晶表示装置の代表的構成例を図5に示す。図5において、透明電極を備えた一対の基板とその基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶とからなる液晶セルTNC、液晶セルの両側に設けられた一対の偏光板A、B、液晶セルと偏光板との間に配置された光学補償シートRF₁、RF₂ 及びバックライトBLが、組み合わされて液晶表示装置を構成している。光学補償シートは一方のみ配置しても良い（即ち、RF₁ またはRF₂）。R₁ は光学補償シートRF₁ の、正面から見た場合のラビング方向を示し、R₂ は光学補償シートRF₂のラビング方向を示す。液晶セルTNCの実線の矢印は、液晶セルの偏光板B側の基板のラビング方向を表わし、液晶セルTNCの点線の矢印は、液晶セルの偏光板A側の基板のラビング方向を表わす。PA及びPBは、それぞれ偏光板A、Bの偏光軸を表わす。

【0067】本発明の液晶表示装置においては、光学補償シートと液晶セルは下記のように配置されることが好ましい。図6は、レターデーションの最小値の方向と液晶セルの基板のラビング方向との関係を示す図である。一対の偏光板63a、63bが、液晶セル61の両側に配置され、そして光学補償シート62が偏光板63aと液晶セル61との間に配置されている。光学補償シートは、一般に、光学異方層が液晶セルの表面と接するように配置される。62Mは、光学補償シート62のレターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向である。この方向は、一般に光学補償シートの配向膜のラビング方向に対応する。61Raは、液晶セル61の上側基板のラビング方向を表わし、61Rbは、液晶セル61の下側基板のラビング方向を表わす。

26

【0068】レターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向62Mと液晶セルの上側基板のラビング方向61Raとのなす角（ α ）は、90～270度の範囲にあることが好ましい。即ち、上記角（ α ）は、図7のように定義することができる。図7は、図6をz軸方向から見た時に得られる図である。図7において、61Ra、61Rb及び62Mは、図6におけると同義である。角（ α ）は、レターデーションの最小値を示す正投影方向62Mと上側基板のラビング方向61Raとの角度を示す。この配置は、光学補償シートを2枚使用する場合にも適用することができる。1枚の光学補償シートを使用する場合、レターデーションの最小値を示す正投影方向62Mは、主視角方向であること（シートをセルの上側に設けた場合）、または反視角方向であること（シートをセルの下側に設けた場合）が好ましい。主視角方向とは、液晶セル中の液晶分子の平均のツイスト方向であり、従ってTN液晶分子を図6のz軸の方向からみて反時計方向に90度ねじられた場合に、x軸のマイナス方向である。反視角方向とは、主視角方向と反対の方向である。

【0069】本発明の液晶表示装置においては、図8及び9に示すように、一対の光学補償シートが液晶セルの両側に設けられることが好ましい。図8では、一対の偏光板83a、83bが、液晶セル81の両側に配置され、そして光学補償シート82aが偏光板83aと液晶セル81との間に配置され、かつ光学補償シート82bが偏光板83bと液晶セル81との間に配置されている。82Maは、光学補償シート82aのレターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向であり、82Mbは、光学補償シート82bのレターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向である。81Raは、液晶セル81の上側基板のラビング方向を表わし、81Rbは、液晶セル81の下側基板のラビング方向を表わす。84は光源を表わす。

【0070】レターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向82Maと液晶セルの上側基板のラビング方向81Raとのなす角（ α_1 ）及び82Mbと81Rbとなす角（ α_2 ）は、135～225度の範囲にあることが好ましい。即ち、上記角（ α_1 と α_2 ）は、図9のように定義することができる。図9は、図8をz軸方向から見た時に得られる図である。図9において、81Ra、81Rb、82Ma及び82Mbは、図8におけると同義である。角（ α_1 ）は、レターデーションの最小値を示す正投影方向82Maと上側基板のラビング方向81Raとの角度であり、角（ α_2 ）は、レターデーションの最小値を示す正投影方向82Mbと下側基板のラビング方向81Rbとの角度である。レターデーションの最小値を示す正投影方向82Maと82Mbとのなす角（ β_1 ）は、90～180

(15)

27

0度の範囲が好ましい。

【0071】本発明の液晶表示装置においては、図10及び11に示すように、2枚の光学補償シートを液晶セルの一方の側に設けても良い。図10では、一対の偏光板103a、103bが、液晶セル101の両側に配置され、そして光学補償シート102a、102bが、偏光板103aと液晶セル101との間に配置されている。¹⁰ 102Maは、光学補償シート102aのレターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向であり、102Mbは、光学補償シート102bのレターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向である。101Raは、液晶セル101の上側基板のラビング方向を表わし、101Rbは、液晶セル101の下側基板のラビング方向を表わす。²⁰ 104は光源を表わす。

【0072】レターデーションの絶対値の最小値の方向を液晶セル上に正投影した時の方向102Maと液晶セルの上側基板のラビング方向101Raとのなす角(α 3)135~225度の範囲にあることが好ましく、³⁰ 102Mbと101Rbとのなす角(α 4)は、-45~45度の範囲にあることが好ましい。即ち、上記角(α 3と α 4)は、図11のように定義することができる。図11は、図10をz軸方向から見た時に得られる図である。図11において、101Ra、101Rb、102Ma及び102Mbは、図10におけると同義である。角(α 3)は、レターデーションの最小値を示す正投影方向102Maと上側基板のラビング方向101Raとの角度であり、角(α 4)は、レターデーションの最小値を示す正投影方向102Mbと下側基板のラビング方向101Rbとの角度である。レターデーションの最小値を示す正投影方向102Maと102Mbとのなす角(β 1)は、0~120度の範囲が好ましい。

【0073】上記レターデーションの最小値の方向と液晶セルの基板のラビング方向との関係は、カラー液晶表示装置にも適用することができる。本発明のカラー液晶表示装置の代表的構成例を図12に示す。図12において、対向透明電極122とカラーフィルタ125を備えたガラス基板124a、画素電極123とTFT126を備えたガラス基板124b、この2枚の基板間に封入されたねじれ配向したネマチック液晶121とからなる液晶セル、液晶セルの両側に設けられた一対の偏光板128a、128b、及び液晶セルと偏光板との間に配置された一対の光学補償シート127a、127bが、組み合わせられてカラー液晶表示装置を構成している。光学補償シートは一方のみ配置しても良い(即ち、127aまたは127b)。

【0074】本発明のカラー液晶表示装置に用いるカラーフィルターとしては、色純度、寸法精度、さらには耐熱性の高いものであればどのようなものでも使用することができます。好ましい例としては、染色フィルター、印

28

刷フィルター、電着フィルターあるいは顔料分散フィルタ等を挙げることができる。これらは、小林駿介編著「カラー液晶デスプレイ」(産業図書、172~173頁、237~251頁)、あるいは日経マイクロデバイス編「フラットパネル・ディスプレイ1994」(日経BP社、216頁)等に記載されている。例えば、染色フィルターは、ゼラチンやカゼイン、PVA等の基質に重クロム酸塩を加えて感光性を付与し、ファトリソグラフキー法によってパターンニングした後、染色して得ることができる。

【0075】また本発明の(カラー)液晶表示装置に用いる液晶としては、例えば日本学術振興会第142委員会編「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社、107頁~213頁)記載のネマティック液晶が好ましい。この液晶分子の長軸は、液晶セルの上下基板間でほぼ90℃ツイスト配向したものであるので、入射した直線偏光は印加電界がない場合には、液晶セルの旋光性によって90℃偏光方向を変えて液晶セルから出射することになる。しきい値以上の充分高い電界を印加した時には、液晶分子の長軸が電界方向に向きを変え、電極面に垂直に並ぶため、旋光性は殆ど消失する。したがって、この旋光の効果を充分に発揮させるためには、ツイスト角は70~100℃が好ましく、80℃~90℃がさらに好ましい。

【0076】この電界による液晶分子の配列の欠陥(ディスクリネーション)を少なくするため、液晶分子にあらかじめプレチルト角を与えておくことが好ましい。プレチルト角は5℃以下が好ましく、さらに、2℃~4℃が好ましい。上記ツイスト角、プレチルト角について³⁰ は、岡野光治、小林駿介共編「液晶応用編」(培風館、16頁~28頁)に記載されている。

【0077】さらに液晶セルの屈折率異方性 Δn と、液晶セルにおける液晶層の厚みdとの積($\Delta n \cdot d$)の値は、例えば日本学術振興会第142委員会編「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社、329頁~337頁)に記載されているように、dが大きくなればコントラストは改良されるものの、応答速度が遅く、また視野角も小さくなるため、0.3~1.0μmの範囲が好ましく、0.3~0.6μmの範囲がより好ましい。

【0078】本発明のカラー液晶表示装置に印加される信号は、例えば日本学術振興会第142委員会編「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社、387頁~465頁)、あるいは岡野光治、小林駿介共編「液晶応用編」(培風館、85頁~105頁)等に記載されているように、5Hz~100Hzの交流で、電圧は20V以下、好ましくは8V以下の信号である。たとえばノーマリーホワイトモードでは、印加電圧が0~1.5Vで明表示、1.5V~3.0Vで中間調表示、3.0V以上で暗表示を行なうことが一般的である。

【0079】本発明のカラー液晶表示装置及び液晶表示

(16)

29

装置で使用することができる偏光板の材料は特に限定されることはなく、どのような材料でも使用することができる。一般に、偏光板は、偏光子とその両側に設けられた保護フィルムとからなる。偏光子は、例えば、延伸ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーにヨウ素または染料で処理して得られる。保護フィルムは、一般にトリアセチルセルロースを延伸処理して得ることができる。保護フィルムは、一般に0~200nmのレタデーション(R_e)、好ましくは0~100nmの R_e を有する。 R_e は、透明支持体で規定しように、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ で表される。

【0080】

【実施例】

【0081】【実施例1】ゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設した120μm厚さを有するトリアセチルセルロースのフィルム(富士写真フィルム(株)製)上に直鎖アルキル変性ポリビニルアルコール(MP203;クラレ(株)製)を塗布し、80℃温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。面内の主屈折率を n_x 、 n_y 、厚さ方向の屈折率 n_z 、厚さを d とした時、トリアセチルセルロースフィルムの $|n_x - n_y| \times d$ 、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ を決定した(図1参照)。厚さを、マイクロメータを用いて測定し、そして種々の方向からの R_e を、エリプソメータ(AEP-100、(株)島津製作所製)により測定し、上記 $|n_x - n_y| \times d$ 、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ を決定した。上記トリアセチルセルロースフィルムの $|n_x - n_y| \times d$ は3nmで、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ は60nmであった。従って、上記トリアセチルセルロースフィルムはほぼ負に一軸性であり、その光軸がほぼフィルム方線方向にあった。

【0082】この配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物TE-8(8, m=4)(前記化合物例番号)1.6g、フェノキシジエチレングリコールアクリレート(M101;東亜合成(株)製)0.4g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1;イーストマンケミカル社製)0.05g、及び光重合開始剤(イルガキュア-907;チバ・ガイギー社製)0.01gを、3.65gのメチルエチルケトンに溶解して得られた塗布液を、ワイヤーバーで塗布(#4バー)し、金属の枠に貼りつけて固定して120℃の高温槽中で3分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた後、室温まで放冷して、厚さ1.8μmのディスコティック化合物を含む層(光学異方層)を有する本発明の光学補償シート(OCS-B)を作製した。

【0083】得られた本発明の光学補償シート(OCS-A)をミクロトームを用いてラビング方向で深さに沿って切断し、極めて薄いフィルム(サンプル)を作製した。このサンプルをO₂O₄の雰囲気中に48時間放置

30

して、染色した。得られた染色フィルムを、透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察し、その顕微鏡写真を得た。染色フィルムでは、ディスコティック化合物TE-8(8, m=4)のアクリロイル基が染色され、写真的像として認められた。この写真から、光学異方層のディスコティック化合物は透明支持体の表面から傾いており、かつその傾斜角が、光学異方層の底部から深さ方向の距離の増加と共に、5~65度にかけて連続的増加していることが、認められた。

【0084】【実施例2】ゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設した120μm厚さを有するトリアセチルセルロースのフィルム(富士写真フィルム(株)製)上に直鎖アルキル変性ポリビニルアルコール(MP203;クラレ(株)製)を塗布し、40℃温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。上記トリアセチルセルロースフィルムの $|n_x - n_y| \times d$ は3nmで、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ は70nmであった。これらの値は、実施例1と同様にして決定された。従って、上記トリアセチルセルロースフィルムは、ほぼ負に一軸性であり、その光軸はほぼフィルム方線方向にあった。

【0085】この配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物TE-8(8, m=4)(前記化合物例番号)1.6g、フェノキシジエチレングリコールアクリレート(M101;東亜合成(株)製)0.4g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1;イーストマンケミカル社製)0.05g、及び光重合開始剤(イルガキュア-907;チバ・ガイギー社製)0.01gを、3.65gのメチルエチルケトンに溶解して得られた塗布液を、ワイヤーバーで塗布(#4バー)し、金属の枠に貼りつけて固定して120℃の高温槽中で3分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた後、120℃のまま高圧水銀灯を用いて1分間UV照射し、室温まで放冷して、厚さ1.8μmのディスコティック化合物を含む層(光学異方層)を有する本発明の光学補償シート(OCS-B)を作製した。

【0086】このようにして得られた本発明の光学補償シート(OCS-B)について、ラビング軸を含み位相差板面に垂直な面において、あらゆる方向からのレーダーデション値をエリプソメーター(AEP-100;島津製作所製)で測定し、更に、測定部分のディスコティック化合物を除去した後の支持体の光学特性を同様に測定した。これらの測定により、光学異方層の光学特性(R_e と測定角の関係)は、図13に示すようになった。図13の結果をシュミレートしたところ、得られた光学異方層は負の複屈折を有し、そしてディスコティック化合物の面が支持体表面から傾いており、その傾き(チルト角)が20度から50度まで連続的に変化していることがわかった。

【0087】【実施例3】ゼラチン薄膜(0.1μm)

(17)

31

を塗設した $100 \mu\text{m}$ 厚さを有するトリアセチルセルロースのフィルム（富士写真フィルム（株）製）上に直鎖アルキル変性ポリビニルアルコール（MP 203；クラレ（株）製）を塗布し、 80°C 温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。上記トリアセチルセルロースフィルムの $|n_x - n_y| \times d$ は 6 nm で、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ は 40 nm であった。これらの値は、実施例1と同様にして決定された。従って、上記トリアセチルセルロースフィルムは、ほぼ負に一軸性であり、その光軸はほぼフィルム方線方向にあった。

【0088】この配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物 TE-8 ($8, m=4$)（前記化合物例番号）1. 8 g、エチレングリコール変性トリメチロールプロパントリアクリレート（V# 360；大阪有機化学工業（株）製）0. 2 g、セルロースアセテートブチレート（CAB 551-0. 2；イーストマンケミカル社製）0. 04 g、光重合開始剤（イルガキュア-907；チバ・ガイギー社製）0. 06 g 及び増感剤（カヤキュア-DET-X、日本化薬（株）製）0. 02 g を、3. 43 g のメチルエチルケトンに溶解して得られた塗布液を、ワイヤーバーで塗布（#3バー）し、金属の枠に貼りつけて固定して 120°C の高温槽中で3分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた後、 120°C のまま高圧水銀灯（ $120\text{W}/\text{cm}$ ）を用いて1秒間UV照射し、室温まで放冷して、厚さ $1.8 \mu\text{m}$ のディスコティック化合物を含む層（光学異方層）を有する本発明の光学補償シート（OCS-D）を作製した。

【0089】このようにして得られた本発明の光学補償シート（OCS-C）について、ラビング軸を含み位相差板面に垂直な面において、あらゆる方向からのレターデション値をエリプソメーター（AEP-100；島津製作所製）で測定し、更に、測定部分のディスコティック化合物を除去した後の支持体の光学特性を同様に測定した。これらの測定により、得られた光学異方層は負の複屈折を有し、そしてディスコティック化合物の面が支持体表面から傾いており、その傾き（チルト角）が 20° から 40° まで連続的に変化していることがわかつた。

【0090】[実施例4] ゼラチン薄膜（ $0.1 \mu\text{m}$ ）を塗設した $110 \mu\text{m}$ 厚さを有するトリアセチルセルロースのフィルム（富士写真フィルム（株）製）上に直鎖アルキル変性ポリビニルアルコール（MP 203；クラレ（株）製）を塗布し、 40°C 温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。トリアセチルセルロースフィルムの $|n_x - n_y| \times d$ は 3 nm で、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ は 50 nm であった。これらの値は、実施例1と同様にして決定された。従って、上記トリアセチルセルロースフィルムは、ほぼ負に一軸性であり、その光軸はほぼフィルム方線方向に

(17) 32

32

あった。

【0091】この配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物 TE-8 ($8, m=4$)（前記化合物例番号）1. 75 g、 α -アクロレイン- ω -フェノキシ-ポリオキシエチレン（AMP 60G；新中村化学工業（株）製）0. 25 g、セルロースアセテートブチレート（CAB 500-5；イーストマンケミカル社製）0. 05 g、及び光重合開始剤（イルガキュア-907；チバ・ガイギー社製）0. 01 g を、3. 43 g のメチルエチルケトンに溶解して得られる塗布液を、ワイヤーバーで塗布（#3バー）し、金属の枠に貼りつけて固定して 120°C の高温槽中で3分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた後、 120°C のまま高圧水銀灯（ $120\text{W}/\text{cm}$ ）を用いて1秒間UV照射し、室温まで放冷して、厚さ $1.8 \mu\text{m}$ のディスコティック化合物を含む層（光学異方層）を有する本発明の光学補償シート（OCS-D）を作製した。

【0092】このようにして得られた本発明の光学補償シート（OCS-D）について、ラビング軸を含み位相差板面に垂直な面において、あらゆる方向からのレターデション値をエリプソメーター（AEP-100；島津製作所製）で測定し、更に、測定部分のディスコティック化合物を除去した後の支持体の光学特性を同様に測定した。これらの測定により、得られた光学異方層は負の複屈折を有し、そしてディスコティック化合物の面が支持体表面から傾いており、その傾き（チルト角）が 20° から 40° まで連続的に変化していることがわかつた。

【0093】[実施例5] ゼラチン薄膜（ $0.1 \mu\text{m}$ ）を塗設した $100 \mu\text{m}$ 厚さを有するトリアセチルセルロースのフィルム（富士写真フィルム（株）製）上に直鎖アルキル変性ポリビニルアルコール（MP 203；クラレ（株）製）を塗布し、 40°C 温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。上記トリアセチルセルロースフィルムの $|n_x - n_y| \times d$ は 3 nm で、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ は 40 nm であった。これらの値は、実施例1と同様にして決定された。従って、上記トリアセチルセルロースフィルムは、ほぼ負に一軸性であり、その光軸はほぼフィルム方線方向にあった。

【0094】この配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物 TE-8 ($8, m=4$)（前記化合物例番号）1. 6 g、フェノキシジエチレングリコールアクリレート（M101；東亜合成（株）製）0. 4 g、セルロースアセテートブチレート（CAB 531-1；イーストマンケミカル社製）0. 05 g、及び光重合開始剤（イルガキュア-907；チバ・ガイギー社製）0. 01 g を、3. 65 g のメチルエチルケトンに溶解して得られる塗布液を、ワイヤーバーで塗布（#4バー）し、金属の枠に貼りつけて固定して 120°C の高温槽中

(18)

33

で3分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた後、120℃のまま高圧水銀灯を用いて1分間UV照射し、室温まで放冷して、厚さ1.0μmのディスコティック化合物を含む層（光学異方層）を有する本発明の光学補償シート（OCS-F）を作製した。

【0095】このようにして得られた本発明の光学補償シート（OCS-F）について、ラビング軸を含み位相差板面に垂直な面において、あらゆる方向からのレターデション値をエリプソメーター（AEP-100；島津製作所製）で測定し、更に、測定部分のディスコティック化合物を除去した後の支持体の光学特性を同様に測定した。これらの測定により、得られた光学異方層のReの最小値の方向がシートの法線から33度傾いており、その最小値は10nmであり、そして厚さ（深さ）方向のReは110nmであることがわかった。更に、上記測定より得られた光学異方層は負の複屈折を有し、そしてディスコティック化合物の面が支持体表面から傾いており、その傾き（チルト角）が20度から50度まで連続的に変化していることがわかった。

【0096】【比較例1】実施例1と同様に作製されたトリアセチルセルロースのフィルム上に設けられた配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物TE-8-(3)（前記化合物例番号）にメチルエチルケトンを加え、全体として10wt%とした溶液を、スピンドルにより2000rpmにて塗布を行った。次いで、塗布層を180℃まで加熱し、熱処理した後、室温まで冷却し、厚さ1.0μmのディスコティック化合物を含む層（光学異方層）を有する光学補償シート（OCS-G）を作製した。

【0097】このようにして得られた光学補償シート（OCS-G）について、ラビング軸を含み位相差板面に垂直な面において、あらゆる方向からのレターデション値をエリプソメーター（AEP-100；島津製作所製）で測定し、更に、測定部分のディスコティック化合物を除去した後の支持体の光学特性を同様に測定した。

これらの測定により、得られた光学異方層は負の複屈折*

34

*を有し、そしてディスコティック化合物の面が支持体表面から傾いていることがわかった。

【0098】【比較例2】実施例3と同様に作製されたトリアセチルセルロースのフィルム上に設けられた配向膜上に、前述した液晶性ディスコティック化合物TE-6（前記化合物例番号）にメチルエチルケトンを加え、全体として10wt%とした溶液を、スピンドルにより2000rpmにて塗布を行った。次いで、塗布層を170℃まで加熱し、熱処理した後、室温まで冷却し、厚さ1.0μmのディスコティック化合物を含む層（光学異方層）を有する光学補償シート（OCS-H）を作製した。

【0099】このようにして得られた光学補償シート（OCS-H）について、ラビング軸を含み位相差板面に垂直な面において、あらゆる方向からのレターデション値をエリプソメーター（AEP-100；島津製作所製）で測定し、更に、測定部分のディスコティック化合物を除去した後の支持体の光学特性を同様に測定した。これらの測定により、得られた光学異方層は負の複屈折を有し、そしてディスコティック化合物の面が支持体表面から傾いていることがわかった。

【0100】【光学補償シートの評価】上記実施例1～5及び比較例1～2で得られた光学補償シートについて光学特性を下記のように評価した。

(1) 光学異方層のディスコティック化合物の面の角度変化及びReの最小値の方向の傾き角は、上記の様に決定した。

(2) ヘイズ

ヘイズの決定はASTN-D 1003-52に基づいて行なった。即ち、濁度計（NDH-1001DO；日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

(3) ドメインのサイズ

光学異方層に形成されたドメインのサイズを、偏光顕微鏡を用いて測定した。上記結果を表1に示す。

【0101】

【表1】

表1

	シート No.	ヘイズ (%)	*光軸 変化 (度)	傾斜角 角度 (度)	Re最小方向 角度 (度)	ドメインサ イズ (μm)
実施例 1	OCS-A	1.0	なし	5-65	30	**--
実施例 2	OCS-B	1.0	なし	20-50	35	**--
実施例 3	OCS-C	0.3	なし	20-70	40	**--
実施例 4	OCS-D	0.3	なし	20-40	25	**--
実施例 5	OCS-F	--	なし	20-50	33	**--
比較例 1	OCS-G	8.1	あり	--	37	10
実施例 2	OCS-H	7.9	あり	--	38	**--

(19)

35

備考)

*: R e が 0 の方向

**: 「—」はモノドメインを表わす

【0102】 [実施例 6~8 及び比較例 3~5]

(液晶表示装置の作製) ネマチック液晶を 90°C の捻れ角で、かつ 4.5 μm のギャップサイズとなる様に挟み込まれた液晶セルの一方の表面に、実施例 2~4 (それぞれ実施例 6~8) 及び比較例 1~2 (それぞれ比較例 3~4) で作成した光学補償シートを 2 枚積層して貼り付け、液晶表示装置を作製した (図 10 参照)。但し、下側の光学補償シートのレターデーションの最小値を示す投影方向 (ラビング方向、図 11 の 102Ma) と上側基板のラビング方向 (図 11 の 101Ra) とのなす角 (α_3) が 180 度となり、そして上側の光学補償シートのレターデーションの最小値を示す投影方向 (ラビング方向、図 11 の 102Mb) と上側基板のラビング方向 (図 11 の 101Rb) とのなす角 (α_4) が 0 度となるように、上記積層体を液晶セル上に配置した。さらに、一対の偏光板を、光学補償シートを有する液晶セ*

*ルの両側に、二つの偏光軸が直交するように貼りつけた。上記偏光板の保護フィルムは 40 nm のレターデーション (前記と同様 $\{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$ で定義される値) を有するトリアセチルセルロースのフィルムを用いた。得られた TN-LCD は、ノーマリーホワイトモード用に設定した。比較例 5 として、上記光学補償シートを持たない TN-LCD も作製した。

【0103】 得られた TN-LCD に 55 Hz の矩形波の電圧を、0 から 5V で印加し、正面方向および上／下および左／右方向へ傾いた方向からのコントラストを、分光計 (LCD-5000, 大塚電子 (株) 製) を用いて測定し、正面コントラスト (T_{0V}/T_{5V}) およびコントラストが 10 以上となる上／下および左／右の視野角を求めた。得られた結果を、表 2 に示す。

【0104】

【表 2】

表 2

シート No.	正面コントラスト	視野角 (度)	
		上下	左右
実施例 6	100 以上	130	125
実施例 7	100 以上	130	130
実施例 8	100 以上	120	120
比較例 3	50	64	70
比較例 4	59	61	66
比較例 5	なし	100 以上	61 95

【0105】 表 1、2 から明らかなように、本発明の光学補償シートは、視野角を広げる効果があり、正面コントラストを低下させることなく、視野角を広げる事が出来る。

【0106】 [実施例 9]

(液晶表示装置の作製) ネマチック液晶 ($\Delta n : 0.8$) を 90°C の捻れ角で、かつ 4.5 μm のギャップサイズとなる様に挟み込まれた液晶セルの両面に、実施例 5 で作成した光学補償シートを 2 貼り付け、液晶表示装置を作製した (図 8 参照)。但し、上側の光学補償シートのレターデーションの最小値を示す投影方向 (ラビング方向、図 9 の 82Ma) と上側基板のラビング方向 (図 9 の 81Ra) とのなす角 (α_1) が 180 度となり、そして下側の光学補償シートのレターデーションの最小値を示す投影方向 (ラビング方向、図 9 の 82Mb) と下側基板のラビング方向 (図 9 の 81Rb) とのなす角 (α_2) が 180 度となるように、上記光学補償シートを液晶セル上に配置した。さらに、一対の偏光板

を、光学補償シートを有する液晶セルの両側に、二つの偏光軸が直交するように貼りつけた。

【0107】 得られた TN-LCD に 1 kHz の矩形波の電圧を、1 から 5V で印加し、正面方向および上／下および左／右方向へ傾いた方向からのコントラストを、分光計 (LCD-5000, 大塚電子 (株) 製) を用いて測定し、正面コントラスト (T_{0V}/T_{5V}) およびコントラストが 10 以上となる上／下および左／右の視野角を求めた。得られた視野角特性を図 14 に示す。図 14 の実線および点線は等コントラスト線を表わす。白黒表示におけるコントラスト (T_{1V}/T_{5V}) が 1.0 又は 1.0 を示した時の法線に対する角度を視野角とした。

【0108】 [実施例 10 及び 11]

(カラー液晶表示装置の作製) シャープ (株) 製の TFT 型液晶カラーテレビ 6E-C3 の偏光板を剥がして、液晶セルを挟むようにして、実施例 2 及び 3 (それぞれ実施例 10 及び 11) で得られた用いた光学補償シート 50 2 枚を装着した。その後、一番外側に全体を挟むように

(20)

37

して、偏光板2枚を偏光軸が互いに直交するように貼り付け、本発明のカラー液晶表示装置を作成した。

【0109】[比較例6] シャープ(株)製TFT型液晶カラーテレビ6E-C3の偏光板を剥がし、実施例10で用いたものと同じ偏光板2枚を、液晶セルを挟むようにして、偏光軸が互いに直交するように貼り付け、カラー液晶表示装置を作成した。

【0110】得られたカラー液晶表示装置について、白表示、黒表示を行い、上下左右でのコントラスト比が1*

38

*0:1となる視角を測定した。即ち、得られたカラー液晶表示装置に矩形波の電圧を印加し、正面方向および上／下および左／右方向へ傾いた方向からのコントラストを、分光計(LCD-5000, 大塚電子(株)製)を用いて測定し、コントラストが10となる上／下および左／右の視野角を求めた。得られた結果を、表3に示す。

【0111】

【表3】

表3

シート N.o.		視野角(度)	
		上下	左右
実施例10	OCS-B	123	115
実施例11	OCS-C	130	120
比較例6	なし	50	70

【0112】表3から明らかなように、実施例10及び11のカラー液晶表示装置は、比較例6のものに比べて、白黒表示におけるコントラストから見た視野角が大幅に拡大されていることがわかる。また比較例6のカラー液晶表示装置にビデオ信号を入力しフルカラーの画像を表示させると、上から見ると画像が白っぽく、全体に黄色味を帯びており、また下からみると黒表示部はすぐに反転した。左右から見ると黒表示部での反転はないが、全体にコントラストが低下して、黄色味を帯びており、視野角を大きくした時の画質の低下は著しい。一方、実施例10及び11で得られたカラー液晶表示装置では、下から見た場合、視野角を大きくしたときに黒表示部での反転がみられたが、上及び左右から見た場合は、黒表示部での反転は見られず、また画像の黄変も僅かであり、視野角増加による画質の低下は、少なかつた。

【0113】

【発明の効果】本発明の光学補償シートを用いたTN型液晶セルを有する液晶表示装置及びカラー液晶表示装置は、視野角が大きく拡大しており、視野角の増加に伴う黒表示部の反転、諧調の反転、画像の着色等の発生が大きく低減されており、優れた視野角特性を示す。特にTFTのような非線形能動素子を有する液晶表示装置の視角特性を著しく改善することが可能で、視認性のすぐれた高品位の液晶表示装置を提供することができる。また、本発明の光学補償シートをMIMなどの3端子素子、TFTなどの2端子素子を用いたアクティブマトリクス液晶表示素子に適用しても優れた効果が得られることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、透明支持体(フィルム)面内の主屈折

率n_x、n_y、厚み方向の主屈折率n_zの関係を概略的に示す図である。

【図2】図2は、本発明の光学異方層の代表的構造を示す図である。

【図3】図3は、液晶表示装置の液晶層の代表的構造を示す図である。

【図4】図4は、本発明の光学補償シートの代表的構成及び三軸の主屈折率の関係を概略的に示す図である。

【図5】図5は、本発明の液晶表示装置の代表的構造を示す図である。

【図6】図6は、光学補償シートを用いた液晶表示装置におけるレターデーションの最小値の方向と液晶セルの基板のラビング方向との関係を示す図である。

【図7】図7は、図6をz軸方向から見た時に得られる図である。

【図8】図8は、一対の光学補償シートを用いた液晶表示装置におけるレターデーションの最小値の方向と液晶セルの基板のラビング方向との関係を示す図である。

【図9】図9は、図8をz軸方向から見た時に得られる図である。

【図10】図10は、2枚積層した光学補償シートを用いた液晶表示装置におけるレターデーションの最小値の方向と液晶セルの基板のラビング方向との関係を示す図である。

【図11】図11は、図10をz軸方向から見た時に得られる図である。

【図12】図12は、本発明のカラー液晶表示装置の代表的構造を示す図である。

【図13】図13は、本発明の光学補償シート(OCS-B)の光学異方層のReと視野角の関係を示すグラフである。

(21)

39

【図14】図14は、本発明の実施例9で得られた液晶表示装置のコントラストに関する視野角特性を示すグラフである。

【符号の説明】

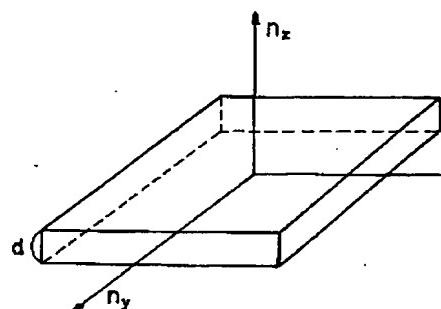
- 21、41 透明支持体
- 22、42 配向膜
- 23、43 光学異方層
- 23a、23b、23c 液晶性ディスコティック化合物

40

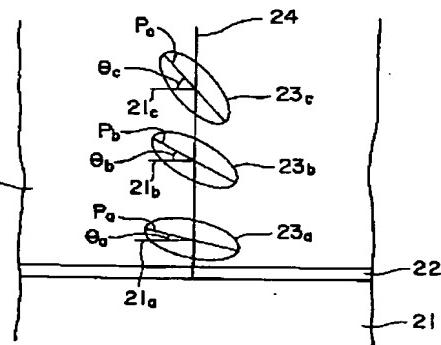
物

- P_a、P_b、P_c ディスコティック構造単位の面
- 21a、21b、21c 透明支持体21の面に平行な面
- θ_a 、 θ_b 、 θ_c 傾斜角
- 24 透明支持体の法線
- 31a 31b 基板
- 33 TN液晶分子

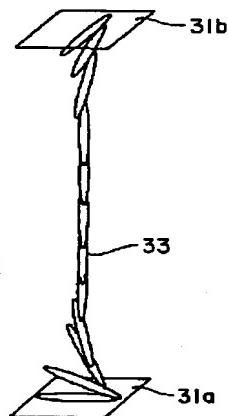
【図1】



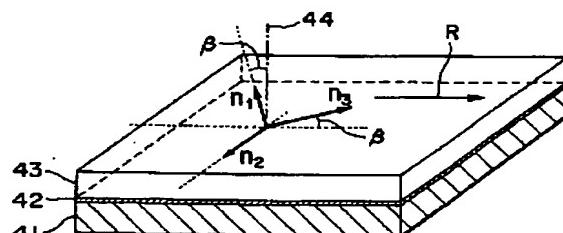
【図2】



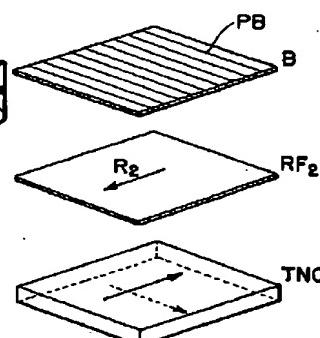
【図3】



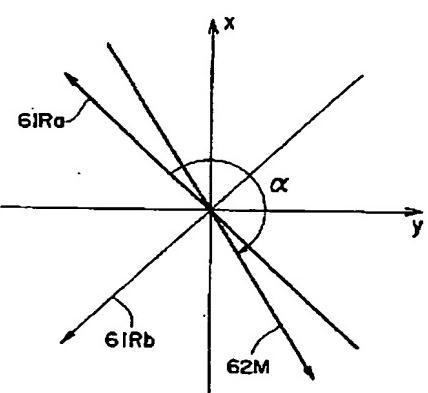
【図4】



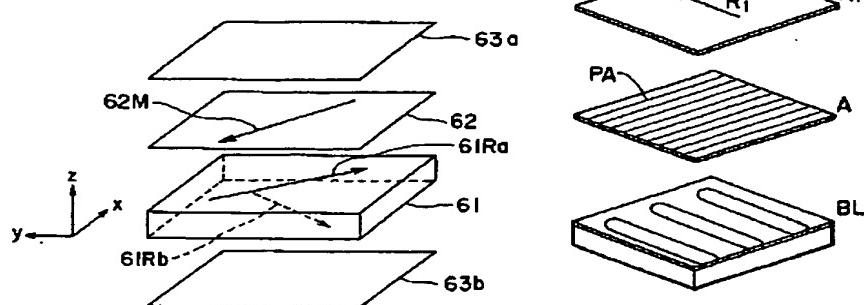
【図5】



【図7】

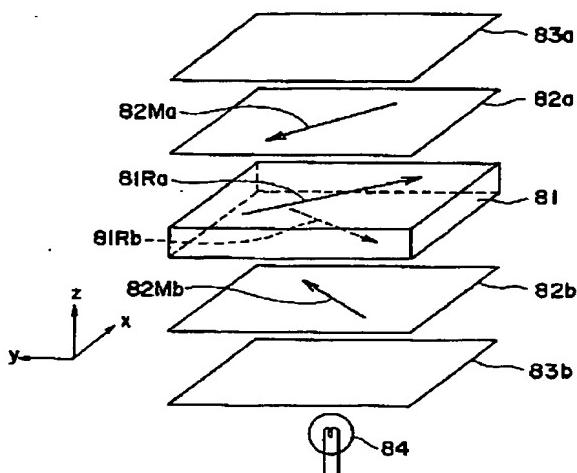


【図6】

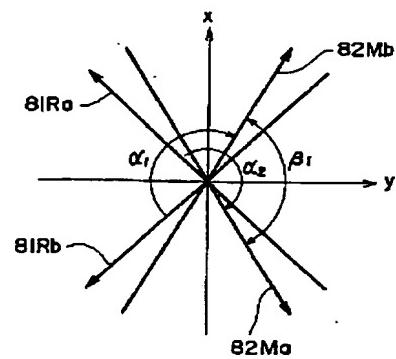


(22)

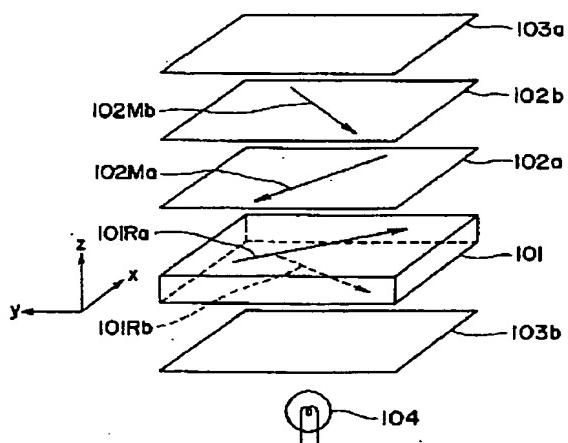
【図 8】



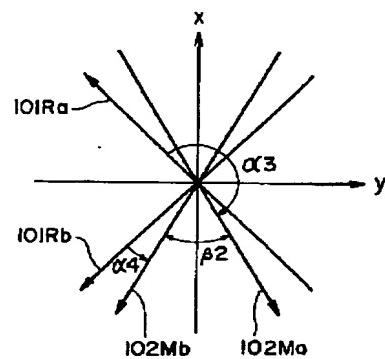
【図 9】



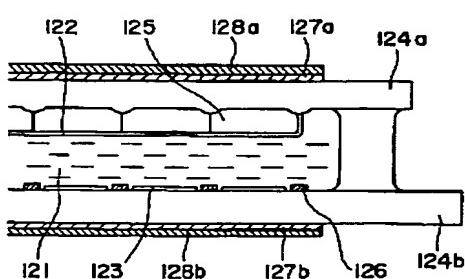
【図 10】



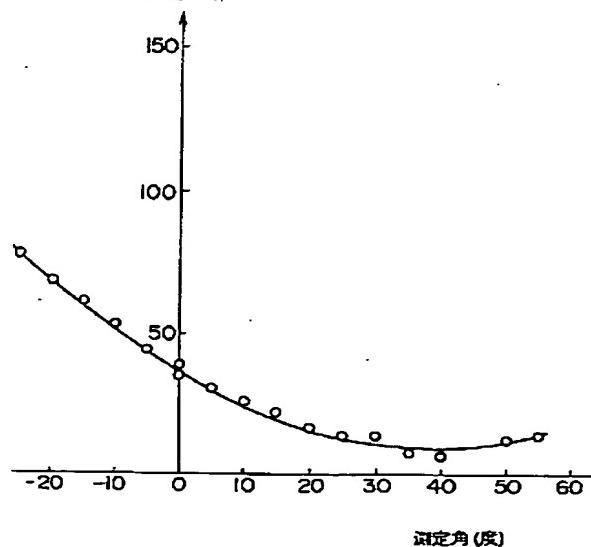
【図 11】



【図 12】

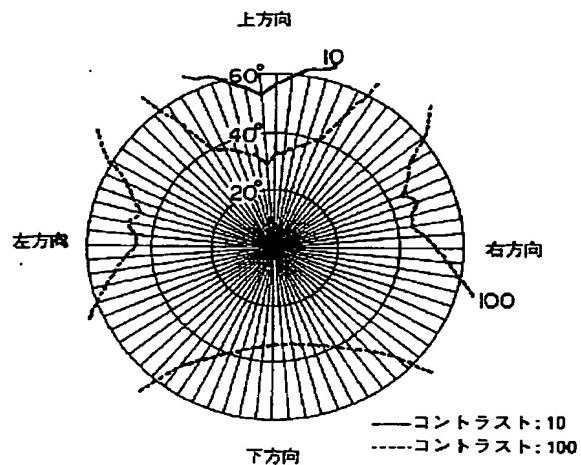


Re(nm)



(23)

【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 鎌田 晃
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 西浦 陽介
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内